

51

Int. Cl.:

C 07 119/04

6

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 12 o, 22

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 2 112 181

Aktenzeichen: P 21 12 181.3

Anmeldetag: 13. März 1971

Offenlegungstag 5. Oktober 1972

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

43

Land: —

11

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von organischen Isocyanaten

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter gem. § 16 PatG. —

72

Als Erfinder benannt Horn, Peter, Dr., 7119 Ingelfingen;  
Schuster, Ludwig, Dr., 6700 Ludwigshafen

DT 2112181

BEST AVAILABLE COPY

9.72 209 841/1141

7'100

Unser Zeichen: O.Z. 27 402 M/W11

6700 Ludwigshafen, 12.3.1971

---

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von organischen Isocyanaten

---

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von organischen Isocyanaten aus organischen, primären Aminen und Phosgen in einem inerten organischen Lösungsmittel, wobei die Umsetzung in einem oder mehreren, Füllkörper enthaltenden Reaktionsgefäßen kontinuierlich, vorzugsweise unter Rückführung der Reaktionsmischung, in der sogenannten Übergangsströmung durchgeführt wird.

Es ist bekannt, Isocyanate aus primären Aminen und Phosgen herzustellen. Die Umsetzung wird je nach Art der Amine entweder in der Gasphase oder in flüssiger Phase sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt (W. Siefken, Liebigs Ann. 562, 75 (1949)).

Exotherme Reaktionen zwischen Gasen und Flüssigkeiten in Gegenwart von festen Katalysatoren können in der Weise durchgeführt werden, daß man die Flüssigkeit in Füllkörperkolonnen über den als Füllkörper verwendeten Katalysator herabrieseln läßt, während gleichzeitig das Gas im Gleichstrom geführt wird. Bei diesem sogenannten Rieselfverfahren wird jedoch nur eine schlechte Raum-Zeit-Ausbeute erzielt. Wegen der schwierigen Wärmeabfuhr treten ferner teilweise lokale Überhitzungen auf, die häufig zur Bildung von Nebenprodukten Anlaß geben und bzw. oder Katalysatorschädigungen verursachen.

Aus dem A. I. Ch. E. Journal, Band 10 (1964), Seiten 951 bis 957, ist bekannt, daß beim Hindurchleiten eines Gases und einer Flüssigkeit im Gleichstrom durch eine mit Füllkörper gefüllte Kolonne je nach der Belastung der Kolonne durch Gas und Flüssigkeit die folgenden Strömungsarten auftreten:

1. Im Rieselbereich rieselt die Flüssigkeit über die Füllkörperpackung und die Gasphase fließt kontinuierlich durch die

209841/1141

2112181

Zwischenräume zwischen den Füllkörpern. Die Flüssigkeit fließt als laminarer Film über die einzelnen Füllkörper.

2. Bei der sogenannten Übergangsströmung (transition flow) bewegt sich die Flüssigkeit in einer Art turbulenter Strömung durch das Füllkörperbett.
3. Bei der pulsierenden Strömung durchlaufen Pulsationen in Form von Wellen höherer Dichte mit einer bestimmten Frequenz die Füllkörperkolonne.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, organische Isocyanate mit Hilfe eines einfachen Verfahrens in hoher Raum-Zeit-Ausbeute herzustellen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung organischer Isocyanate aus organischen, primären Aminen und Phosgen in einem inerten organischen Lösungsmittel, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Umsetzung bei Reaktionstemperaturen zwischen 50 und 220°C in einer Übergangsströmung, die aus einer aminhaltigen, flüssigen organischen Phase und einer phosgenhaltigen Gasphase besteht, in einem oder mehreren, Füllkörper enthaltenden Reaktionsgefäßen, die im Gleichstrom durchflossen werden, durchführt, wobei die Durchflußmengen an Flüssigkeit zwischen 30 und 300 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> · Stunde und die Durchflußmenge an Gasen zwischen 10 und 3000 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> · Stunde betragen, die das letzte Reaktionsgefäß verlassende Reaktionsmischung in eine flüssige und eine gasförmige Phase auftrennt und aus der flüssigen Phase das Isocyanat isoliert.

Bei dem neuen Verfahren wird das Füllkörperbett von einem innigen Gemisch von Gas und Flüssigkeit durchströmt. Daher werden die Isocyanate durch Umsetzung von Aminen mit Phosgen zu Carbamidsäurechloriden und die anschließende Chlorwasserstoffabspaltung in wesentlich höheren Raum-Zeit-Ausbeuten erhalten als bei der kontinuierlichen Herstellung z. B. in einer üblichen Rückessl-kaskade. Die Reaktionstemperatur läßt sich in einem sehr engen Temperaturintervall steuern, so daß keine örtlichen Überhitzungen auftreten. Dadurch wird die Bildung von Nebenprodukten, die

die Gebrauchseigenschaften der Isocyanate ungünstig beeinflussen können, verhindert.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist ganz allgemein auf die Herstellung von organischen Isocyanaten, die durch die Umsetzung von Aminen mit Phosgen erhalten werden können, anwendbar. So können Mono-, Di- oder Polyisocyanate aus den entsprechenden Mono-, Di- und Polyaminen hergestellt werden.

Geeignete organische Monoaminoverbindungen besitzen die Formel  $R-NH_2$ , wobei R einen gegebenenfalls substituierten, einwertigen, aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 12, Kohlenstoffatomen bedeutet. Genannt seien aliphatische Monoamine, wie Methylamin, Äthylamin, Butylamin, Octylamin und Stearylamin, cycloaliphatische Monoamine, wie Cyclohexylamin, und aromatische Monoamine, wie Anilin, Toluidine, Naphthylamine, Chloraniline und Anisidine.

Vorzugsweise werden jedoch die zur Herstellung von Polyurethanen technisch bedeutsamen Di- und Polyisocyanate aus den entsprechenden Di- und Polyaminen nach dem neuen Verfahren hergestellt. Geeignete Diaminoverbindungen besitzen die Formel  $H_2N-R'-NH_2$ , wobei R' bedeutet einen zweiwertigen aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest mit 2 bis 18, vorzugsweise 4 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einen zweiwertigen aromatischen Rest, der aus einem oder mehreren aromatischen Kernen, die 6 bis 18 Kohlenstoffatome besitzen, besteht, die direkt miteinander verknüpft sind, oder gegebenenfalls über zweiwertige Brückenglieder, wie  $-O-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-CH_2-$  und  $CH_3-\overset{|}{\underset{|}{C}}-CH_3$ , miteinander verbunden sind. Die Diaminoverbindungen können einzeln oder als Mischungen verwendet werden.

Solche aliphatische oder cycloaliphatische Diaminoverbindungen sind beispielsweise 1,4-Diamino-butan, 1,10-Diamino-decan, 1,12-Diamino-dodecan, 1,4-Diamino-cyclohexan und vorzugsweise 1,6-Diamino-hexan und 4,4'-Diamino-dicyclohexyl. Als aromatische Diaminoverbindungen seien beispielsweise genannt: 4,4'-Diaminodiphenyl, 1,4- bzw. 1,3-Phenylendiamin, 1,5- bzw. 1,8-Naphthylendiamin und vorzugsweise 2,4- bzw. 2,6-Toluyldiamin und 2,2'-,

2,4'- bzw. 4,4'-Diamino-diphenylmethan. Als Polyamine kommen beispielsweise in Betracht: Tri-(p-amino-phenyl)-methan, 2,4,6-Triamino-toluol und Kondensationsprodukte, die aus gegebenenfalls substituierten Anilinderivaten und Aldehyden bzw. Ketonen in Gegenwart von Säuren erhalten werden, wie Polyphenyl-polymethylen-polyamine.

Als andere Ausgangskomponente wird Phosgen verwendet. Das gasförmige Phosgen kann als solches oder in Verdünnung mit unter den Reaktionsbedingungen inerten Gasen, wie Stickstoff, Helium u. a., oder Chlorwasserstoff umgesetzt werden.

Als inerte organische Lösungsmittel kommen Verbindungen in Betracht, in welchen die Amine und das Phosgen mindestens teilweise löslich sind.

Besonders bewährt haben sich chlorierte, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzol, O-Dichlorbenzol, p-Dichlorbenzol, Trichlorbenzole, die entsprechenden Toluole und Xylole, Chloräthylbenzol, Monochlordiphenyl und  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Naphthylchlorid. Die Lösungsmittel können einzeln oder als Gemische verwendet werden. Zweckmäßig wird ein Lösungsmittel verwendet, das einen niedrigeren Siedepunkt besitzt als das herzustellende Isocyanat, damit das Lösungsmittel leicht durch Destillation vom Isocyanat abgetrennt werden kann. Die Menge an Lösungsmittel wird zweckmäßig so bemessen, daß die Reaktionsmischung einen Feststoffgehalt zwischen 3 und 30 Gew.%, vorzugsweise zwischen 5 und 25 Gew.%, insbesondere zwischen 8 und 20 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionsmischung, aufweist.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Isocyanate wird zweckmäßig in einem oder mehreren, beispielsweise zwei, hintereinandergeschalteten Reaktionsgefäßen, die Füllkörper enthalten, in der sogenannten Übergangsströmung durchgeführt.

Die Reaktionsgefäße, die im allgemeinen säulenförmig sind, können einen Querschnitt in beliebiger Form, beispielsweise in Form eines Quadrates oder einer Ellipse, aufweisen. Vorzugsweise verwendet man jedoch langgestreckte, zylinderförmige

Reaktionsgefäße. Das Verhältnis von Innendurchmesser zu Länge des Reaktionsgefäßes beträgt im allgemeinen 1 : 2 bis 1 : 100, vorzugsweise 1 : 10 bis 1 : 40. Die Reaktionsgefäße können senkrecht oder waagrecht ausgerichtet sein und auch Zwischenlagen einnehmen. Vorzugsweise werden jedoch senkrecht stehende Reaktionsgefäße verwendet.

Die Reaktionsgefäße enthalten Füllkörper, die beispielsweise die Form von Kugeln, Ringen, Zylindern oder Tabletten aufweisen. Bei der Verwendung von kugelförmigen Füllkörpern weisen die Kugeln im allgemeinen einen Durchmesser zwischen 2 und 8 mm auf. Als zylinderförmige Füllkörper werden im allgemeinen Zylinder mit einer Länge von 2 bis 15 mm und einem Durchmesser zwischen 2 und 6 mm verwendet. Nicht kugel- oder zylinderförmige Füllkörper weisen im allgemeinen ein Volumen auf, das dem der zylinderförmigen Füllkörper entspricht.

Es ist ein wesentliches Merkmal des neuen Verfahrens, daß die gasförmige Phase, die aus Phosgen und gegebenenfalls einem Inertgas besteht, und die flüssige, organische Phase, die das organische, primäre Amin gelöst und das entsprechende Aminhydrochlorid bzw. Carbamidsäurechlorid dispergiert enthält, in Form der Übergangsströmung durch das Füllkörper enthaltende Reaktionsgefäß hindurchgeleitet werden. Die Übergangsströmung stellt sich ein bei einer Belastung des Reaktionsgefäßes mit einer Flüssigkeitsmenge zwischen 30 und 300 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> · Stunde, vorzugsweise zwischen 40 und 200 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> · Stunde, insbesondere zwischen 50 und 100 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> · Stunde, und einer Gasmenge zwischen 10 und 3000 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> · Stunde, vorzugsweise zwischen 150 und 2500 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> · Stunde, insbesondere zwischen 200 und 2300 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> · Stunde. Im allgemeinen ist eine geeignete Belastung des Reaktionsgefäßes erreicht, wenn die Flüssigkeitsmenge, die dem zylinderförmigen Reaktor am oberen Ende zugeführt wird, nicht mehr freiwillig durch das Füllkörperbett des Reaktionsgefäßes abfließt, sondern sich an der Eintrittsöffnung zu stauen beginnt. Die Belastung mit Gasen kann so gewählt werden, daß die am Einlauf zudosierte Gasmenge beim Durchfließen des Füllkörperbettes vollständig wegreagiert, oder daß überschüssiges Gas, das gegebenenfalls inert sein kann, am anderen Ende des Reaktionsgefäßes ausströmt. Die Einstellung der

Übergangsströmung kann beispielsweise auf visuelle Weise, wie sie in A. I. Ch. E. Journal, Band 10 (1964), Seite 952 bis 953, beschrieben wird, erfolgen.

Bei Anwendung der in der Technik üblichen säulenförmigen Reaktionsgefäßen wird im allgemeinen bei einmaligem Durchsatz der Reaktionsmischung kein vollständiger Umsatz erzielt. Die Reaktionsmischung wird deshalb nach dem Durchströmen des Reaktionsgefäßes mit Hilfe eines Gasabscheiders in eine flüssige und eine gasförmige Phase getrennt. Auf diese Weise ist es möglich, beide Phasen gemeinsam oder unabhängig voneinander im Kreislauf zu führen. Bei nicht vollständigem Umsatz wird die Reaktionsmischung zweckmäßig mehrfach, beispielsweise zwei- bis vierzimal, im Kreislauf durch die mit Füllkörpern gefüllte Säure geführt. Die Menge an rückgeführter Reaktionsmischung kann 5 bis 99 Gew.%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.%, insbesondere 15 bis 40 Gew.%, bezogen auf die Gesamtdurchsatzmenge, betragen.

Die Menge an rückgeführter Reaktionsmischung ist abhängig von der Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung und der auftretenden Reaktionswärme. Mit Hilfe der Rücklaufmenge der Reaktionsmischung ist es möglich, die Reaktionstemperatur in der Reaktionszone in einem engen Bereich zu halten und so Temperaturschwankungen bzw. das Auftreten von örtlichen Überhitzungen, die die Gebrauchseigenschaften der Isocyanate negativ beeinflussen, zu verhindern. Unter engem Temperaturbereich ist im allgemeinen eine Schwankungsbreite von  $\pm 10^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise  $\pm 5^{\circ}\text{C}$ , zu verstehen. Aus den genannten Gründen wird deshalb die Umsetzung vorzugsweise unter Rückführung eines Teiles der Reaktionsmischung durchgeführt.

Es ist jedoch auch möglich, bei einmaligem Durchsatz der Reaktionsmischung einen vollständigen oder nahezu vollständigen Umsatz zu erreichen. Dies ist besonders dann der Fall, wenn man sehr lange, schmale Reaktionsgefäße verwendet, z. B. solche mit einem Verhältnis von Länge zu Innendurchmesser von 1 : 50 bis 1 : 100.

Das Verfahren wird beispielsweise in der Weise ausgeführt, daß man das Reaktionsgemisch im Kreise durch das Füllkörper ent-

haltende Reaktionsgefäß hindurchleitet, wobei man die Ausgangsstoffe dem im Kreislauf geführten Reaktionsgemisch vor dem Wiedereintritt in das Reaktionsgefäß zuführt und das Reaktionsprodukt dem Reaktionsgemisch nach Verlassen des Reaktionsgefäßes an einer beliebigen Stelle des Kreislaufes vor der Zuführung der Ausgangsstoffe entnimmt.

Man kann das kontinuierliche Verfahren auch in der Weise ausführen, daß man das Reaktionsgemisch mehrere, beispielsweise 2 bis 5, hintereinandergeschaltete "Umlaufapparaturen" durchlaufen läßt.

Im einzelnen werden die organischen Mono-, Di- und Polyisocyanate zweckmäßig so hergestellt, daß man das entsprechende primäre, organische Amin und das Phosgen verdünnt mit Inertgas im Volumenverhältnis 1 : 1 bis 1 : 0,01, vorzugsweise 1 : 0,5 bis 1 : 0,05, in inerter organischer Lösung bei Reaktionstemperaturen von 50 bis 220°C, vorzugsweise 90 bis 180°C, umsetzt. Das Molverhältnis von Amin zu Phosgen wird so bemessen, daß pro  $\text{NH}_2$ -Gruppe 0,8 bis 2,1 Mol, vorzugsweise 1 bis 1,3 Mol, Phosgen in der Reaktionsmischung vorliegen.

Die Temperatur, bei welcher die Reaktion durchgeführt wird, soll oberhalb der Zersetzungstemperatur des als Zwischenprodukt bei der Umsetzung von Amin mit dem Phosgen gebildeten Carbamidsäurechlorids liegen. Diese Temperatur beträgt zwischen 50 und 220°C, je nach Art des verwendeten Amins. Höhere Temperaturen können angewendet werden, sie sind jedoch nicht erforderlich.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens wird anhand der Zeichnung näher erläutert:

In der Zeichnung bedeuten:

- I Reaktionsgefäß
- II Gasabscheider
- III Umlaufpumpe
- IV Durchflußmesser für die im Kreis geführte flüssige Phase
- V Umlaufferhitzer
- VI Differenzdruckmesser

BAD. ORIGINAL



- VII Umlaufpumpe
- VIII Durchflußmesser für die im Kreis geführte gasförmige Phase
- IX Durchflußmesser für das Inertgas
- X Durchflußmesser für das Phosgen
  
- 1 Zuleitung für Phosgen
- 2 Zuleitung für Inertgas
- 3 Zuleitung für das inerte organische Lösungsmittel
- 4 } Zuleitungen für die Aminlösung
- 5 }
- 6 Kreislaufstrom der Gasphase
- 7 Kreislaufstrom der flüssigen Phase
- 8 Abgasableitung
- 9 Ableitung der Reaktionsprodukte.

Durch die Leitungen 1 und 2 bzw. 1, 2 und 6 wird dem Reaktionsgefäß I von oben über den Durchflußmesser X Phosgen und über den Durchflußmesser IX Inertgas zugeführt. Über die Zuführung 3 wird in dasselbe Reaktionsgefäß I von oben das inerte organische Lösungsmittel einverleibt. Die organische primäre Aminlösung wird durch die Zuleitung 4 in das Reaktionsgefäß I oder über die Zuleitung 5 in den flüssigen Kreislaufstrom 7 eindosiert. Das Reaktionsgefäß I, das Füllkörper enthält, wird von der Reaktionsmischung im Gleichstrom in der sogenannten Übergangsströmung durchlaufen. Die Reaktionsmischung tritt unten aus dem Reaktionsgefäß I aus. Danach werden im Gasabscheider II aus der Reaktionsmischung die gasförmigen Bestandteile - die sogenannte Gasphase - abgetrennt. Die flüssige Reaktionsmischung wird aus dem Gasabscheider II entnommen, durch die Ringleitung 7 über die Umlaufpumpe III, den Durchflußmesser IV und den Erhitzer V wieder von oben in das Reaktionsgefäß I zurückgeführt. Ein Teil des flüssigen Reaktionsgemisches aus dem Gasabscheider II wird über die Abführung 9 entnommen und daraus das gebildete Isocyanat isoliert. Die Gasphase, die aus Inertgas, Chlorwasserstoff und gegebenenfalls überschüssigem Phosgen besteht, wird durch die Ringleitung 6 über die Umlaufpumpe VII und den Durchflußmesser VIII ebenfalls im Kreis geführt. Durch die Abführung 8 werden die Abgase Chlorwasserstoff und gegebenenfalls etwas Inertgas und Phosgen abgeleitet. Die Druckdifferenz

zwischen Zuführung zum Reaktionsgefäß und Abführung vom Reaktionsgefäß wird durch den Differenzdruckmesser VI gemessen.

Die nach diesem Verfahren hergestellte isocyanathaltige Reaktionsmischung, die einen Feststoffgehalt zwischen 3 und 30 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionsmischung aufweist, wird mit Hilfe üblicher Reinigungsmethoden aufgearbeitet.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert:

#### Beispiel 1

Für die Umsetzung wurde eine Füllkörpersäule I aus Glas mit einer Länge von 1,3 m und einem Innendurchmesser von 35,5 mm verwendet (vgl. Zeichnung). Die Füllkörpersäule enthielt Kugeln von 5 mm Durchmesser. Die Apparatur wurde mit 1 000 ml Monochlorbenzol oder einer bereits vorhandenen Reaktionsmischung gefüllt. Durch die Leitungen 6 bzw. 1, 2 bzw. 1 über den Durchflußmesser X werden dem Reaktionsgefäß I 37 000 ml Phosgen, durch die Leitung 2 über den Durchflußmesser IX 6 000 ml Stickstoff und durch die Zuführungen 4 oder 5 1040 ml einer 8 gew.-%igen 2,4-Diaminotoluol-Lösung in Monochlorbenzol pro Stunde zugeführt. Nach Durchlaufen der Füllkörpersäule erfolgt im Abscheider II eine Trennung in eine Gasphase und flüssiges Reaktionsgemisch. 185 000 ml je Stunde des flüssigen Reaktionsgemisches werden aus dem Abscheider durch die Leitung 7 über die Umlaufpumpe III, den Durchflußmesser IV sowie den Umlauferhitzer V im Kreis geführt. Das stickstoffhaltige Phosgen wird in einer Menge von 5000 ml je Stunde aus dem Gasabscheider II über die Leitung 6, Umlaufpumpe VII und Durchflußmesser VIII ebenfalls im Kreis geführt. Der Differenzdruck zwischen der Zuführung zum Reaktionsgefäß und der Abführung vom Reaktionsgefäß wird über den Differenzdruckmesser VI gemessen und beträgt  $0,3 \text{ Kp/cm}^2$ . Die Reaktionstemperatur in der Säule beträgt  $115^\circ\text{C}$ . Über die Abführung 8 werden 38 000 ml Abgas dem Kreislaufgas je Stunde entnommen. Aus dem Abscheider II werden über die Leitung 9 dem Reaktionsgemisch 1040 ml als Reaktionsprodukt je Stunde entnommen. Nach dem Abdestillieren des Monochlorbenzols erhält man das 2,4-

2112181

Toluylendiisocyanat in einer Ausbeute von 92 % der Theorie.

### Beispiel 2

Die Herstellung des Isocyanates wird in derselben Apparatur und nach demselben Verfahren wie in Beispiel 1 durchgeführt.

Als Ausgangsstoffe werden 1040 ml 8 gew.%ige 4,4'-Diaminodiphenylmethanol in Monochlorbenzol, 32 000 ml Phosgen und 5000 ml Stickstoff dem Reaktionsgefäß I je Stunde zugeführt. 180 000 ml je Stunde des flüssigen Reaktionsgemisches und 5 000 ml je Stunde des stickstoffhaltigen Phosgens werden in den entsprechenden Leitungssystemen im Kreis geführt. Über die Abführung 8 werden 31 000 ml Abgas dem Kreislaufgas je Stunde entnommen. Der Differenzdruck beträgt  $0,2 \text{ Kp/cm}^2$ . Aus dem Gasabscheider II werden 1040 ml Reaktionsmischung je Stunde entnommen. Durch Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan in einer Ausbeute von 96 % der Theorie.

### Beispiel 3

In diesem Beispiel werden die Apparatur und das Verfahren von Beispiel 1 angewendet.

Anstelle von 2,4-Diamino-toluol wird als Amin eine technische Polyaminmischung aus Diamino-diphenylmethan und Polyphenylpolymethylen-polyamin verwendet, die durch eine übliche Kondensation von Anilin und Formaldehyd in Gegenwart von Säuren erhalten wurde.

Dem Reaktionsgefäß I werden je Stunde 1040 ml 8 gew.%ige Polyaminmischung in Monochlorbenzol, 32 000 ml Phosgen und 6000 ml Stickstoff zugeführt. 185 000 ml je Stunde des flüssigen Reaktionsgemisches und 5000 ml je Stunde des stickstoffhaltigen Phosgens werden in den entsprechenden Leitungssystemen im Kreis geführt. Über die Abführung 8 werden 31 000 ml Abgas je Stunde dem Kreislaufgas entnommen. Der Differenzdruck beträgt  $0,3 \text{ Kp/cm}^2$ . Aus dem Gasabscheider werden 1040 ml Reaktionsmischung je Stunde entnommen. Durch Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man

eine Mischung aus 4,4'-, 4,2', 2,2'-Diisocyanatodiphenylmethanen und Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanaten in einer Ausbeute von 100 % der Theorie mit einer Isocyanatzahl von 31 und einer Viskosität von 210 Centipoise.

Patentansprüche

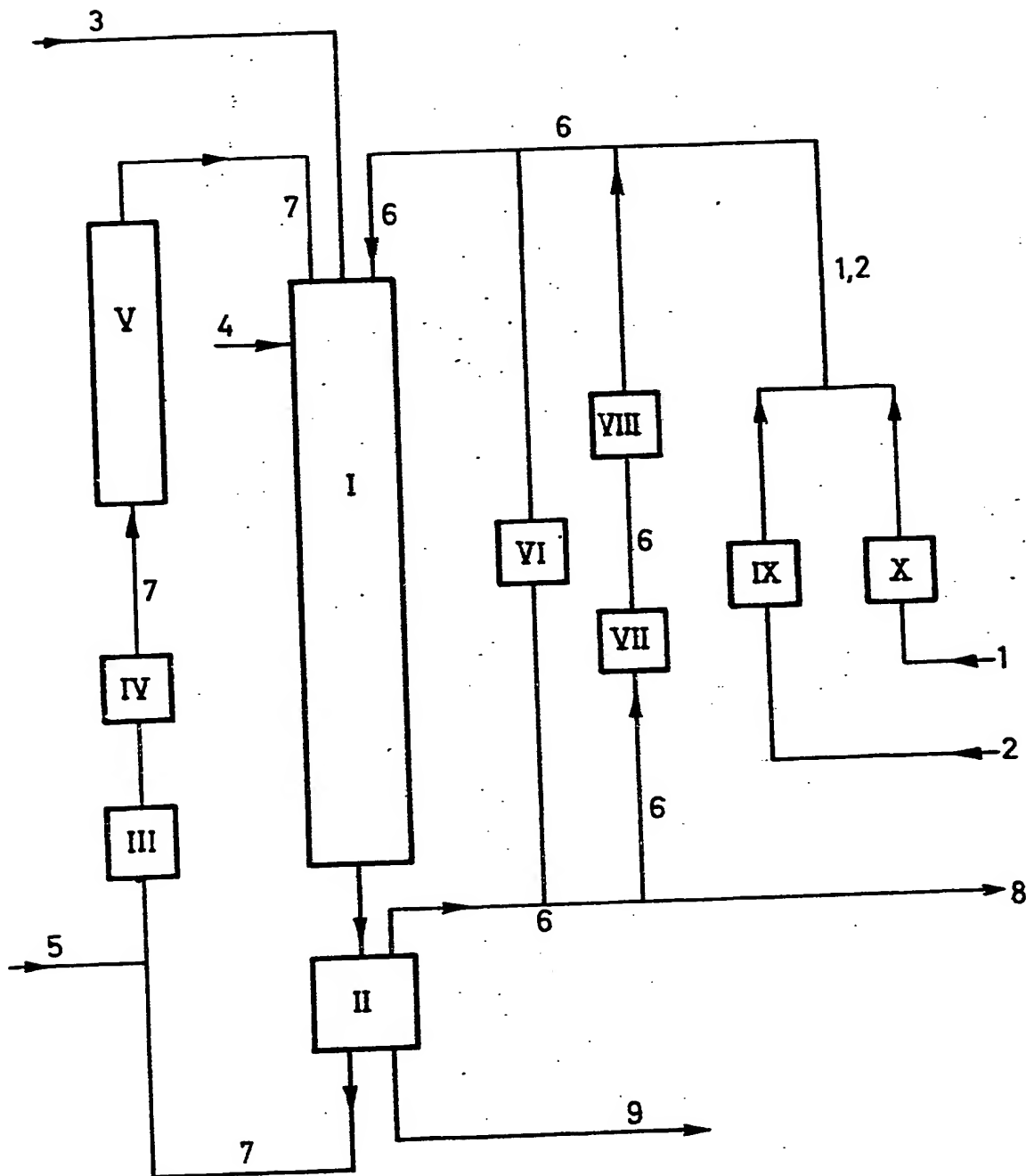
1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung organischer Isocyanate aus organischen, primären Aminen und Phosgen in einem inerten organischen Lösungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei Reaktionstemperaturen zwischen 50 und 220°C in einer Übergangsströmung, die aus einer aminhaltigen, flüssigen, organischen Phase und einer phosgenhaltigen Gasphase besteht, in einem oder mehreren, Füllkörper enthaltenden Reaktionsgefäßen, die im Gleichstrom durchflossen werden, durchführt, wobei die Durchflußmenge an Flüssigkeit zwischen 30 und 300 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> · Stunde und die Durchflußmenge an Gasen zwischen 10 und 3000 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> · Stunde beträgt, die das letzte Reaktionsgefäß verlassende Reaktionsmischung in eine flüssige und eine gasförmige Phase auftrennt und aus der flüssigen Phase das Isocyanat isoliert.
2. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung organischer Isocyanate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die nicht umgesetztes Phosgen enthaltende gasförmige Phase in das Reaktionsgefäß zurückführt.
3. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung organischer Isocyanate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Anteil von 5 bis 99 Gew. % der flüssigen Phase ebenfalls in das Reaktionsgefäß zurückführt.
4. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung organischer Isocyanate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Rückführung der flüssigen und der gasförmigen Phase über getrennte Kreisläufe erfolgt.

Zeichn.Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG  
*M*

209841/1141

-13-

2112181



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**